

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-246163

(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl.

C23C 26/00

B05D 5/00

B05D 7/14

C23F 1/00

(21)Application number : 07-160590

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 27.06.1995

(72)Inventor : SHIBUICHI TAKASHI

ONDA TOMOHIKO

TSUJII KAORU

(30)Priority

Priority number : 07 2493 Priority date : 11.01.1995 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR IMPARTING LIQUID REPELLENCY TO METALLIC SURFACE

(57)Abstract:

PURPOSE: To impart superior liq. repellency to a metallic surface by an easy operation by previously imparting a finely rugged structure to the surface to be coated with a liq.-repellent material and making the surface hydrophilic so that the contact angle to water is regulated to a specified value or below.

CONSTITUTION: The whole or a part of a hydrophilic metallic surface having a finely rugged structure and  $\leq 30^\circ$  contact angle to water is coated with a liq.-repellent material. The height of the rugged structure is  $\leq 300\mu\text{m}$ , preferably  $\leq 30\mu\text{m}$  and the structure preferably has a large actual surface area of  $\geq 3\text{cm}^2$  per  $1\text{cm}^2$  of the rugged structure when seen on a level. The upper limit of the surface area is preferably  $< 20\text{cm}^2$  because an excessively large surface area reduces the strength of the metallic surface. In order to effectively use the entire actual surface of the rugged structure, the contact rate of the rugged surface, that is, the contact area of the rugged structure at the time of bringing a smooth rigid body into contact with the rugged surface is preferably regulated to  $\leq 0.2\text{cm}^2$  per  $1\text{cm}^2$  of the surface of the rigid body.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-246163

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 26/00			C 2 3 C 26/00	Z
B 0 5 D 5/00			B 0 5 D 5/00	F
	7/14		7/14	Z
C 2 3 F 1/00			C 2 3 F 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-160590	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月27日	(72) 発明者	四分一 敬 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会 社研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-2493	(72) 発明者	恩田 智彦 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会 社研究所内
(32) 優先日	平7(1995)1月11日	(72) 発明者	辻井 薫 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会 社研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 金属表面への撥液性付与方法

(57) 【要約】

【構成】 表面に微細な凹凸構造を有し、水に対する接触角が30度以下となる親水性金属表面の全部又は一部に撥液性物質をコーティングすることにより金属表面に撥液性を付与する方法。

【効果】 本発明によれば、簡便な操作で種々の金属表面に優れた撥液性を付与することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に微細な凹凸構造を有し、水に対する接触角が 30 度以下となる親水性金属表面の全部又は一部に撥液性物質をコーティングすることとを特徴とする金属表面への撥液性付与方法。

【請求項 2】 微細な凹凸構造の高さが 300  $\mu\text{m}$  以下であり、平面視で該凹凸構造 1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積が 3  $\text{cm}^2$  以上であり、該凹凸構造表面に平滑な剛体をあてたときの接触面積が剛体表面 1  $\text{cm}^2$  あたり 0.2  $\text{cm}^2$  以下である請求項 1 記載の金属表面への撥液性付与方法。

【請求項 3】 平面視で微細な凹凸構造 1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積が 3  $\text{cm}^2$  以上 20  $\text{cm}^2$  未満である請求項 2 記載の金属表面への撥液性付与方法。

【請求項 4】 微細な凹凸構造がフラクタル構造又は自己アファイン構造である請求項 2 又は 3 記載の金属表面への撥液性付与方法。

【請求項 5】 微細な凹凸構造を金属表面に作製する手段が、研磨又は切削の機械加工を金属表面に施す方法、酸又はアルカリの溶液に金属表面を浸漬する方法、金属を腐食させる方法、金属を電極として用い、電気分解を利用する方法又は金属を鋳造する方法である請求項 1 ～ 4 のいずれかの項記載の金属表面への撥液性付与方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属表面への撥液性付与方法に関し、詳しくは撥液性が要求される製品、例えば、テーブル、盆、流し台等の台所用製品、道路標識等の掲示板、携帯用電気製品、熱交換器用フィンなどの金属表面の表面処理に適用し得る撥液性付与方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、フッ素樹脂やシリコン樹脂等を用いてコーティングするなどの化学的処理により、金属表面に撥水性を付与することが行われている。より複雑な方法としては、ポリテトラフルオロエチレンオリゴマー粒子を共析分散した複合メッキ皮膜を金属表面に形成する方法（特開平 4-285119 号公報）などが提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の処理方法では金属表面に十分に満足し得る撥液性を付与することが困難であるか、あるいは作業工程が複雑なものとなり、またコーティングに用いるフッ素系化合物は高価であるため、製品が高価なものになるという問題がある。例えば平滑な金属面にフッ素樹脂やシリコン樹脂でコーティングした場合には、水の接触角にして 100 ～ 110 度程度の撥液性しか得られない。

【0004】従って、本発明の目的は金属表面に安価かつ簡便に、高度な撥液性を付与することができる方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】このような実情において、本発明者は鋭意検討を行った結果、基材表面に大きい周期の凹凸構造と、その構造の中に小さい周期の凹凸構造を含む多段凹凸構造を形成させることにより、撥液性が向上することを見出し、先に特許出願した（特願平 5-336424 号）。そして、更に検討を重ねたところ、金属表面に微細な凹凸構造を有し、水に対する接触角が 30 度以下となる親水性金属表面を疎液性物質により処理すれば、金属表面に対して優れた撥液性が付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、表面に微細な凹凸構造を有し、水に対する接触角が 30 度以下となる親水性金属表面を疎液性物質により処理することとを特徴とする金属表面への撥液性付与方法を提供するものである。

【0007】本発明において撥液性表面とは、金属表面の液体に対する接触角が 90 度より大きくなる場合をいい、このような表面を撥液性表面という。本発明の対象は必ずしも水が付着する表面に限定されるものではなく、アルコール、油、界面活性剤を含む液体との接触角を増大させるためにも適用されるものである。その際、金属表面の最終的なコーティング処理に用いる撥液性物質は、当該液体に対して接触角が 90 度より大きくなる物質である。

【0008】撥液性金属表面を作製する際に用いる、水に対する接触角が 30 度以下となる親水性金属表面の微細な凹凸構造としては、平面視で凹凸構造 1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積が十分大きくなる構造が概して好ましい。しかしながら、凹凸の高さを通常の液滴の大きさ（～2 mm）程度あるいはそれ以上に大きくすることによって、凹凸表面の実表面積を増やしても、撥液性が向上するものでもない。撥液性に影響するのは、液滴と接触し得る凹凸構造のごく表面近傍での実表面の稠密度、すなわち単位体積あたりの実表面積であり、これが大きいことが撥液性にとって好ましいのである。

【0009】この観点から、表面の微細な凹凸構造としては、その高さが 300  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 30  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。そして、この条件のもとに、平面視で凹凸構造 1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積が大きいこと、具体的には 3  $\text{cm}^2$  以上となることが好ましい。ただし、この実表面積が大きくなりすぎると、凹凸構造が薄片状や細線状となり、金属表面の機械的強度が低下することになるため好ましくない。従って、金属表面の強度を維持する観点から、凹凸構造実表面積は 20  $\text{cm}^2$  未満であることが好ましい。また、凹凸構造の全実表面積を有効に使うために、凹凸表面の接触率、すなわちその凹凸表面に平滑な剛体をあてたときの凹凸構造の接触面積が、剛体表面 1  $\text{cm}^2$  あたり 0.2  $\text{cm}^2$  以下であることが好ましい。

【0010】なお、本発明において実表面積とは、BE

T法により測定した表面積をいう。このBET法は、S. Brunauer、P. H. Emmett及びE. Tellerによって提唱されたBET吸着式を利用し、固体表面への気体分子（窒素ガス、クリプトンガス）の吸着に基づいて、固体の表面積を算出する方法である。また、凹凸構造の高さ、幅及び接触面積は固体の断面SEM写真から画像解析により測定した。

【0011】以上のことから、金属表面に形成された微細な凹凸構造の幅及び高さの範囲は1nm～300μm、特に50nm～30μmが好ましく、その構造は均一でなくともよい。また、凹凸構造の形状は特に限定されるものではなく、りん片状、角柱状、円柱状、角錐状、円錐状、針状などのいずれでもよい。更にそれらの形状が複雑に組み合わさってできた、2次元以上3次元未満のフラクタル次元を持つフラクタル構造又は自己アファイン構造であってもよい。

【0012】このような親水性金属表面の作製方法に特に制限はなく、人工的に加工したものでも、また自然に存在するものでもよい。特に、人工的に加工する方法としては、(1)金属表面を研磨又は切削の機械加工を行う方法、(2)酸又はアルカリの溶液に金属表面を浸漬する方法、(3)金属を腐蝕させる方法、(4)金属を電極として用い、電気分解を利用する方法、(5)金属の casting による方法が挙げられる。

【0013】上記(1)の具体的方法としては、紙やすりや金属やすりでヤスリ掛けする方法、サンドブラスト、あるいはカッターによってV溝やクロスハッチを金属表面に切削加工する方法などが挙げられる。

【0014】上記(2)の方法は、例えば次のような工程によって実施することができる。塩酸等の酸と水とを混合し、pH1～6の間の適当なpHになるように濃度を調整し、この溶液中に対象とする金属板を浸漬し、所定温度で所定時間保持することにより、金属表面に微細な凹凸構造が形成される。また、アルカリを用いる場合は水酸化ナトリウム等と水とを混合し、pH8～14の間の適当なpHになるように濃度を調整し、この溶液中に対象とする金属板を浸漬し、所定温度で所定時間保持することにより、金属表面に微細な凹凸構造が形成される。

【0015】上記(3)の方法としては、水蒸気を含む雰囲気中で、対象とする金属板を所定温度で所定時間保持し、自然腐蝕させる方法がある。

【0016】上記(4)の方法としては、電解質溶液中に、対象とする金属板を陽極あるいは陰極として浸漬し、両極間に所定電圧を所定温度で所定時間、印加する方法がある。その際、対象とする金属板から金属を溶出させ凹凸構造を形成させる方法と、対象とする金属板に電解質溶液中の金属あるいは他の物質を析出させ凹凸構造を形成させる方法の二通りがある。前者には電解研磨、後者には電気めっき、電着塗装などの例がある。

【0017】上記(5)の方法は、たとえば次のような

工程によって実施することができる。表面に微細な凹凸を有する鑄型に、対象とする金属をその融点以上に加熱して融解させた液体状金属にして流し込み、それを冷却、固化させることによって、鑄型の微細な凹凸構造を表面に移し取った金属表面を得ることができる。

【0018】本発明で用いる金属は、上記(1)～(5)の処理によって微細な凹凸構造が形成されるものであれば特に限定されるものではないが、上記(2)～(4)の処理に適した金属としては、亜鉛、ニッケル、鉄、アルミニウム又はこれらの合金、ステンレス等が挙げられる。

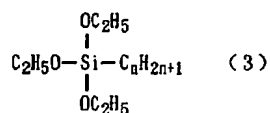
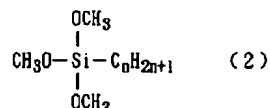
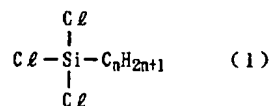
【0019】上記のような、表面に微細な凹凸構造を有する金属表面は、そこに十分な凹凸構造が形成されれば、水に対する接触角30度以下となる親水性金属表面となる。本発明においては、このような親水性金属表面を疎液性物質でコーティングすることによって撥液性表面を得ることができる。このときのコーティング層の厚さは、表面の微細な凹凸をなくさない程度に薄ければ何れでもよいが、特に100nm以下が好ましい。また、これら疎液性物質による処理に先だて又は同時にクロメート処理などの防錆処理を施すことができる。

【0020】親水性金属表面を疎水性物質でコーティングする方法として、代表的には種々のカップリング剤で金属表面を処理する方法がある。本発明で用いる疎液性物質としては、金属表面の官能基（例えばヒドロキシル基等）と反応し、疎水基を持つ物質であれば何でもよく、限定されるものではないが、例えばシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、イソシアネート系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤などが挙げられる。

【0021】シランカップリング剤としては具体的には次の式(1)のトリクロロアルキルシラン、式(2)のトリメトキシアルキルシラン、式(3)のトリエトキシアルキルシラン等が挙げられる。

【0022】

【化1】

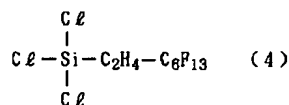


(式中、nは6～20の整数である。)

【0023】上記式(1)～(3)の化合物では金属表面の官能基と反応する反応部(それぞれC1基、OCH<sub>3</sub>基、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基)が3箇所と、疎水性を付与するための疎水部(長鎖アルキル基)が1箇所であるが、例えば疎水部が2～3箇所あってもよく、それぞれの疎水部の構造が異なっているもよい。また、次の式(4)のフッ化アルキルトリクロロシランのように疎水部の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置き換わっているもよい。

【0024】

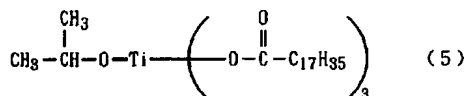
【化2】



【0025】チタネート系カップリング剤としては、以下の例に限定されるものではないが、代表的なものとしては、下記式(5)で示すイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクチノルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルバイロスフェート)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリロキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。また、これらカップリング剤中の疎水基の水素原子の一部あるいは全部がフッ素原子で置き換わっているもよい。

【0026】

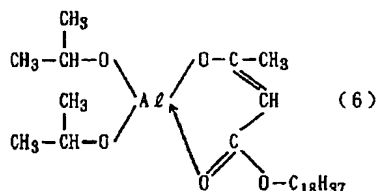
【化3】



【0027】アルミニウム系カップリング剤の代表的なものとしては、次の式(6)のアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートが挙げられる。

【0028】

【化4】



【0029】シランカップリング剤を用いた処理は、例

えば次のようにして行われる。ヘキサデカンにクロロホルムと四塩化炭素を混合したものをモレキュラーシーブで乾燥し、この乾燥した溶媒にシランカップリング剤を適量加えて処理液とする。この処理液に、乾燥雰囲気中で凹凸構造を有する金属を適当な温度で所定時間浸漬することで行われる。浸漬後、クロロホルム洗浄、水洗浄を経て乾燥する。

【0030】チタネート系カップリング剤又はアルミニウム系カップリング剤を用いた処理は、例えば次のようにして行われる。トルエンをモレキュラーシーブ等で乾燥し、この乾燥したトルエンにチタネート系カップリング剤あるいはアルミニウム系カップリング剤を適量加えて処理液とする。この処理液に、乾燥雰囲気下で凹凸構造を有する金属を適当な温度で所定時間浸漬することで行われる。浸漬後、適当な有機溶媒あるいは洗浄用の活性剤を含む水溶液で洗浄後、水で洗浄して適当な条件下で乾燥する。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、簡便な操作で種々の金属表面に優れた撥液性を付与することができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0033】実施例1及び比較例1

サイズ10cm×5cm、厚さ0.3mmの亜鉛板(ニラコ社製)を粗さ1200番の紙ヤスリで磨くことで表面に凹凸構造(高さ5μm、幅1～50μm、平面視で1cm<sup>2</sup>あたりの実表面積3.3cm<sup>2</sup>、接触面積0.0026cm<sup>2</sup>)を形成し、1H、1H、2H、2H-パーフルオロオクチルトリクロロシラン(PCR社製)を用いてカップリング処理を行い、表面を撥水化した。カップリング処理はヘキサデカン(東京化成社製)300g、四塩化炭素(関東化学社製、特級)30g、クロロホルム(関東化学社製、特級)30gを混合してモレキュラーシーブ3Aで脱水した溶媒に1H、1H、2H、2H-パーフルオロオクチルトリクロロシラン約1gを加え、亜鉛板を室温乾燥窒素雰囲気下で12時間浸漬することにより行った。カップリング処理後、クロロホルム300mlで2回洗浄後、自然乾燥し、それを更に水洗浄後、自然乾燥させた。

【0034】金属表面の蒸留水に対する接触角は光学式接触角計測定装置(協和界面科学社製、CA-A型)を用いて測定した。すなわち図1(a)、(b)に示すように試験試料1を上記光学式接触角計の試料台2に載置し、液滴滴下用のシリンジ3に蒸留水を0.5ml入れ、シリンジ3の針の先に直径1mmの液滴4を作った。液滴4と試験試料1との間を約1cmに保ち、シリンジ3に振動を与えて針先の液滴4を試験試料1の上に落下させた。液滴4を落下させた後、液滴4と試験試料1との間

の接触角 ( $\theta$ ) を測定した。

【0035】 平らな亜鉛板上での水の接触角は79度であったが、亜鉛板を紙ヤスリで磨くことにより、水に対する接触角が29度まで減少し、親水性表面となった。その親水性表面をシランカップリング処理することによって、水に対する接触角が141度となるような撥水性表面が得られた。

【0036】 比較例として水の接触角が79度である平らな亜鉛板表面を同様なシランカップリング処理したところ、水に対する接触角は105度にしかならず、十分な撥水性は得られなかった。また、この亜鉛板表面の凹凸の高さは1  $\mu\text{m}$  以下、幅は300  $\mu\text{m}$  以上、平面視で1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積は1.0~1.2  $\text{cm}^2$ 、接触面積は0.6  $\text{cm}^2$  以上であった。

#### 【0037】 実施例2

サイズ10  $\text{cm} \times 5 \text{cm}$ 、厚さ0.3  $\text{mm}$ の亜鉛板（ニラコ社製）を、塩酸でpHを3に調整した水溶液に3日間室温で浸漬した。表面を電子顕微鏡（日立社製、FE-SEM、S-4000）を用いて観察したところ、図2のように微細な凹凸構造が形成されていた。この凹凸構造の高さは2~50  $\mu\text{m}$ 、幅は0.5~25  $\mu\text{m}$ 、平面視で1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積は16.2  $\text{cm}^2$ 、接触面積は0.0043  $\text{cm}^2$  であった。

【0038】 表面の撥液化はオクタデシルトリクロシラン（東京化成社製）を用いたカップリング処理により行った。カップリング処理は、ヘキサデカン（東京化成社製）300  $\text{g}$ 、四塩化炭素（関東化学社製、特級）30  $\text{g}$ 、クロロホルム（関東化学社製、特級）30  $\text{g}$ を混合した溶媒をモレキュラーシーブ3Aで脱水後、オクタデシルトリクロシラン約1  $\text{g}$ を加え、その処理液に亜鉛板を室温乾燥窒素雰囲気下で12時間浸漬することにより行った。処理後、クロロホルム300  $\text{ml}$ で二回洗浄し、室温で自然乾燥を行った。乾燥後、サンプルを水で洗い、再び室温で自然乾燥させた。

【0039】 このようにして得られた亜鉛板試料の水及びグリセリンに対する接触角を、光学式接触角測定装置（協和界面科学社製、CA-A型）を用いて測定した。平らな亜鉛板上での水の接触角は79度であったが、それを酸に浸漬することにより、水に対する接触角が16度まで減少し、親水性表面となった。その親水性表面をシランカップリング処理することによって、水に対する接触角が160度、グリセリンに対する接触角が155度となるような撥液性表面が得られた。

#### 【0040】 実施例3 及び比較例2

サイズ10  $\text{cm} \times 5 \text{cm}$ 、厚さ0.3  $\text{mm}$ のアルミニウム板（ニラコ社製）を、水道水700  $\text{ml}$ に水酸化ナトリウム30  $\text{g}$ を加えてアルカリ水溶液としたものに室温で3時間浸漬した。表面の構造を電子顕微鏡（日立社製、FE-SEM、S-4000）を用いて観察したところ、図3のように微細な凹凸構造が形成されていた。この凹凸

構造の高さは2  $\mu\text{m}$ 、幅は1~20  $\mu\text{m}$ 、平面視で1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積は4.3  $\text{cm}^2$ 、接触面積は0.0015  $\text{cm}^2$  であった。

【0041】 表面の撥水化はイソプロピルトリイソステアロイルチタネート（品種：KR-TTS、味の素社製）を用いたカップリング処理により行った。カップリング処理は、モレキュラーシーブ3A（和光社製）を用いて脱水したトルエン（和光社製、特級）300  $\text{ml}$ にKR-TTS約5  $\text{g}$ を混合し、その処理液にアルミニウム板を温度100  $^{\circ}\text{C}$ で5時間浸漬することにより行った。カップリング処理後、トルエン300  $\text{ml}$ で二回洗浄し、室温で乾燥後、更に水で洗浄し、室温で自然乾燥させた。

【0042】 このようにして得られたアルミニウム板試料の水に対する接触角を光学式接触角測定装置（協和界面科学社製、CA-A型）を用いて測定した。平らなアルミニウム板上での水の接触角は70度であったが、それをアルカリ溶液に浸漬することにより水に対する接触角が3度以下にまで減少し、親水性表面となった。その親水性表面をチタネート系カップリング剤で処理することによって、水に対する接触角が158度となるような撥水性表面が得られた。

【0043】 比較例として、水の接触角が70度である平らなアルミニウム板表面に同様なカップリング処理をしたところ、水に対する接触角は110度にしかならず、十分な撥水性は得られなかった。また、このアルミニウム板表面の凹凸の高さは1  $\mu\text{m}$  以下、幅は300  $\mu\text{m}$  以上、平面視で1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積は1.1  $\text{cm}^2$ 、接触面積は0.5  $\text{cm}^2$  以上であった。

#### 【0044】 実施例4 及び比較例3

サイズ10  $\text{cm} \times 5 \text{cm}$ 、厚さ0.3  $\text{mm}$ の鉄板（ニラコ社製）を、濃度3重量%の食塩水に浸漬し、取り出して空气中で2週間放置することで表面を腐蝕させて微細な凹凸構造（高さ2~20  $\mu\text{m}$ 、幅0.5~30  $\mu\text{m}$ 、平面視で1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積13.7  $\text{cm}^2$ 、接触面積0.005  $\text{cm}^2$ ）を形成し、オクタデシルトリクロシラン（東京化成社製）を用いてカップリング処理を行い、表面を撥水化した。カップリング処理は、ヘキサデカン（東京化成社製）300  $\text{g}$ 、四塩化炭素（関東化学社製、特級）30  $\text{g}$ 、クロロホルム（関東化学社製、特級）30  $\text{g}$ を混合してモレキュラーシーブ3Aで脱水した溶媒にオクタデシルトリクロシラン約1  $\text{g}$ を加え、鉄板を室温乾燥窒素雰囲気下で12時間浸漬することにより行った。カップリング処理後、クロロホルム300  $\text{ml}$ で二回洗浄後、自然乾燥させた。

【0045】 このようにして得られた鉄板試料の水に対する接触角を光学式接触角測定装置（協和界面科学社製、CA-A型）を用いて測定した。平らな鉄板上での水の接触角は83度であったが、それを自然腐蝕させることにより水に対する接触角が3度以下まで減少し、親

水性表面となった。その親水性表面をシラン系カップリング剤で処理することによって、水に対する接触角が160度となるような撥水性表面が得られた。

【0046】比較例として、水の接触角が83度である平らな鉄板表面に同様なカップリング処理をしたところ、水に対する接触角は103度にしかならず、十分な撥水性は得られなかった。また、この鉄板表面の凹凸の高さは1 $\mu$ m以下、幅は300 $\mu$ m以上、平面視で1cm<sup>2</sup>あたりの実表面積は1.0~1.2cm<sup>2</sup>、接触面積は0.5cm<sup>2</sup>以上であった。

#### 【0047】実施例5

サイズ10cm $\times$ 5cm、厚さ1mmの亜鉛板（ニラコ社製）2枚を、0.01mol/l-塩化亜鉛水溶液中に電極として42mmの間隔をおいて対向させて設置し、直流安定化電源（インステックス社製、GPS-3030）により両極間に1.0Vの定電圧を5時間印加した。その結果、陰極の亜鉛板表面に塩化亜鉛水溶液中の亜鉛イオンが析出した。その陰極表面の微細構造を電子顕微鏡（日立社製、FE-SEM、S-4000）で観察したところ、図4のように微細な凹凸構造が形成されていた。この凹凸構造の高さは1~20 $\mu$ m、幅は0.2~30 $\mu$ m、平面視で1cm<sup>2</sup>あたりの実表面積は15.3cm<sup>2</sup>、接触面積は0.011cm<sup>2</sup>であった。

\*

	水	グリセリン	ぬれ指数標準液 No.54	ぬれ指数標準液 No.48
接触角（度）	163	155	151	140

#### 【0051】実施例6

実施例5において亜鉛板の代りにサイズ10cm $\times$ 5cm、厚さ1mmのアルミニウム板（ニラコ社製）2枚を、塩化亜鉛水溶液の代りに25N-硫酸50mlとイオン交換水1リットルを混合したものをを用いた以外は実施例5と同様に設置し、直流安定化電源（インステックス社製、GPS-3030）を用いて電極電流密度10mA/cm<sup>2</sup>で3時間通電した。その結果、陽極のアルミニウム板表面からアルミニウムが溶出し、表面に微細な凹凸構造が形成された。その陽極表面の微細構造を電子顕微鏡（日立社製、FE-SEM、S-4000）を用いて観察したところ、図5のように微細な凹凸構造が形成されていた。この凹凸構造の高さは2 $\mu$ m、幅は1~1.5 $\mu$ m、平面視で1cm<sup>2</sup>あたりの実表面積は14.7cm<sup>2</sup>、接触面積は0.0072cm<sup>2</sup>であった。

【0052】撥液化は1H、1H、2H、2H-パーフルオロオクチトリクロロシラン（PCR社製）を用いたカップリング処理により行った。カップリング処理は、ヘキサデカン（東京化成社製）300g、四塩化炭素（関東化学社製、特級）30g、クロロホルム（関東

＊【0048】撥液化はオクタデシルトリクロロシラン（東京化成社製）を用いたカップリング処理により行った。カップリング処理は、ヘキサデカン（東京化成社製）300g、四塩化炭素（関東化学社製、特級）30g、クロロホルム（関東化学社製、特級）30gを混合してモレキュラーシーブ3Aで脱水した溶媒にオクタデシルトリクロロシラン約1gを加え、陰極として用いた亜鉛板を室温乾燥窒素雰囲気下で12時間浸漬することにより行った。カップリング処理後、クロロホルム300mlで2回洗浄後、自然乾燥させた。

10

【0049】このようにして得られた亜鉛板試料の水、グリセリン（関東化学社製、特級）ぬれ指数標準液No.54、及びNo.48（和光社製）に対する接触角を光学式接触角測定装置（協和界面科学社製、CA-A型）を用いて測定した。平らな亜鉛板上での水の接触角は79度であったが、それを電気分解処理することにより水に対する接触角が3度以下にまで減少し、親水性表面となった。その親水性表面をシランカップリング剤で処理することによって、各種液体に対する接触角が表1に示す値となるような撥液性表面が得られた。

【0050】

【表1】

化学社製、特級）30gを混合してモレキュラーシーブ3Aで脱水した溶媒に1H、1H、2H、2H-パーフルオロオクチトリクロロシラン約1gを加え、陽極として用いたアルミニウム板を室温乾燥窒素雰囲気下で12時間浸漬することにより行った。カップリング処理後、クロロホルム300mlで2回洗浄後、乾燥し、再び水洗浄後、室温で自然乾燥させた。

【0053】このようにして得られたアルミニウム板試料の水、グリセリン（関東化学社製、特級）、ぬれ指数標準液No.54及びNo.48（和光社製）に対する接触角を光学式接触角測定装置（協和界面科学社製、CA-A型）を用いて測定した。平らなアルミニウム板上での水の接触角は70度であったが、それを電気分解処理することにより水に対する接触角が3度以下にまで減少し、親水性表面となった。その親水性表面をシランカップリング剤で処理することによって、各種液体に対する接触角が表2に示す値となるような撥液性表面が得られた。

【0054】

【表2】

40



11

	水	グリセリン	ぬれ指数標準液 No. 5 4	ぬれ指数標準液 No. 4 8
接触角 (度)	167	166	142	135

12

【図面の簡単な説明】

【図 1】 (a) 及び (b) は接触角測定装置の要部の構成及び接触角を示す図である。

【図 2】 本発明の実施例における酸処理された亜鉛板表面の金属組織を示す顕微鏡写真である。

【図 3】 本発明の実施例におけるアルカリ処理されたアルミニウム板表面の金属組織を示す顕微鏡写真である。

【図 4】 本発明の実施例における電気分解処理された陰極における亜鉛板表面の金属組織を示す顕微鏡写真であ

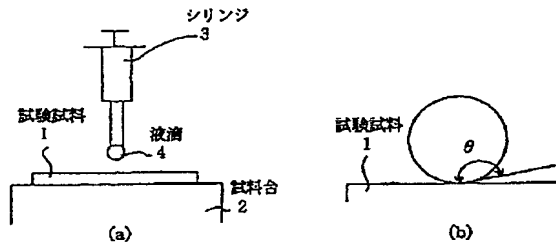
＊る。

【図 5】 本発明の実施例における電気分解処理された陽極におけるアルミニウム板表面の金属組織を示す顕微鏡写真である。

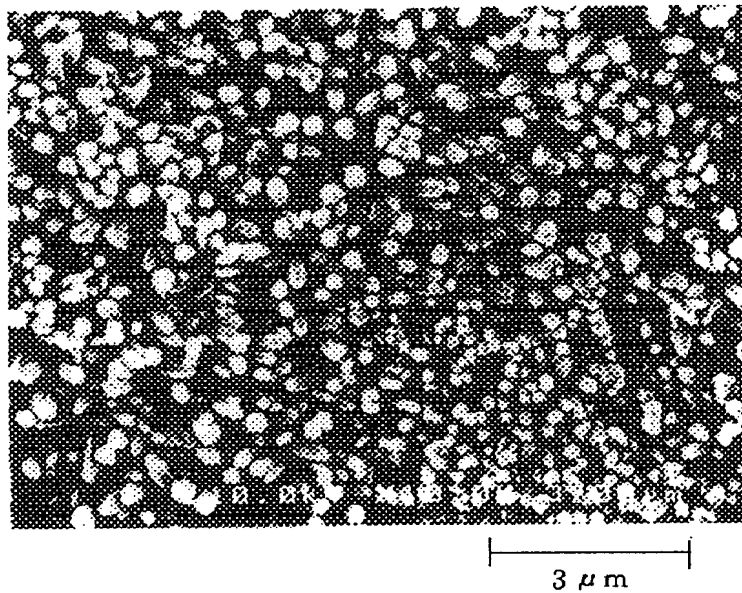
【符号の説明】

- 1 試験試料
- 2 試料台
- 3 シリンジ
- 4 液滴

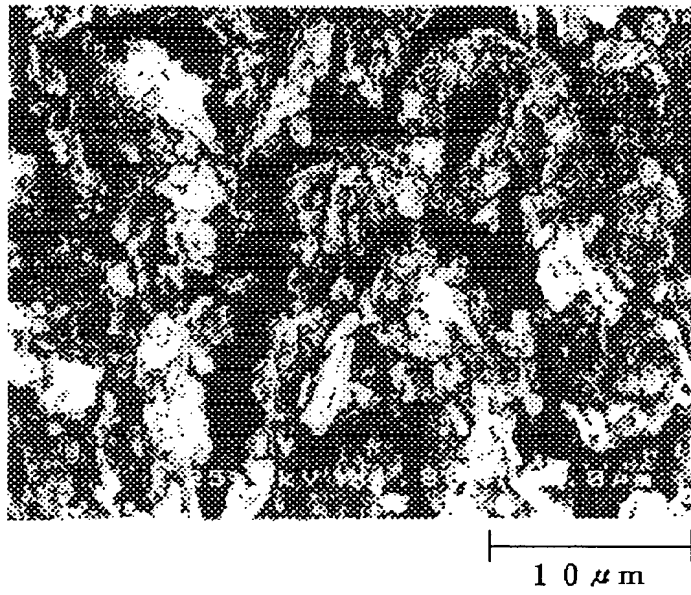
【図 1】



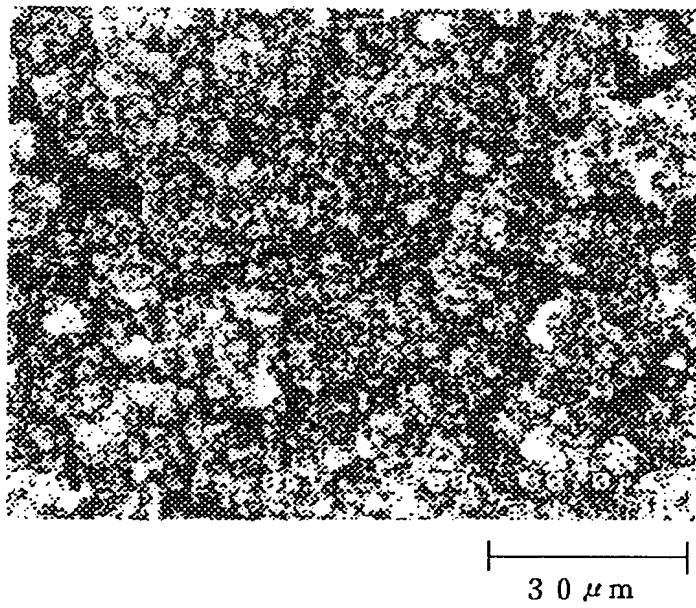
【図 2】



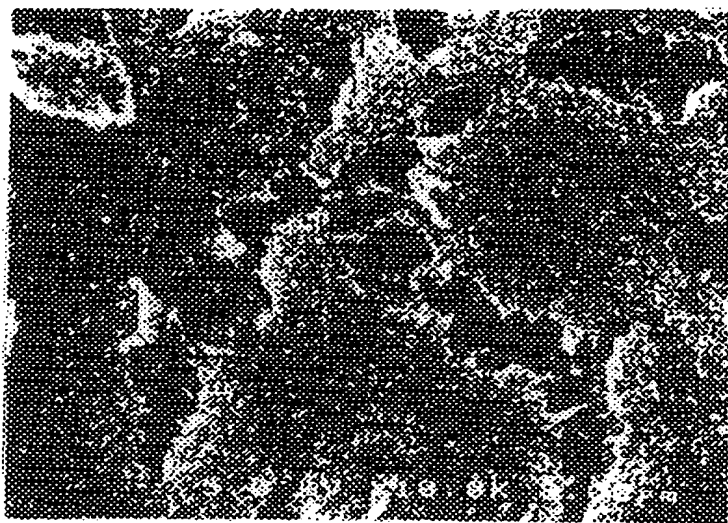
【図3】



【図4】



【図5】



3 μm